



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 37 345 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 199 37 345.0  
㉔ Anmeldetag: 11. 8. 1999  
㉕ Offenlegungstag: 15. 2. 2001

㉖ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 C 229/06**  
C 07 C 227/44  
B 01 J 2/30  
C 08 F 20/00  
C 08 L 33/00  
C 11 D 10/00  
C 11 D 11/00

DE 199 37 345 A 1

㉗ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉘ Vertreter:  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165  
Mannheim

㉙ Erfinder:  
Perner, Johannes, Dr., 67434 Neustadt, DE; Oftring,  
Alfred, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE; Mühl, Ralf,  
67227 Frankenthal, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

㉚ Mischpulver oder Mischgranulat auf Basis von Glycin-N,N-diessigsäure

㉛ Beschrieben wird ein Mischpulver oder Mischgranulat,  
enthaltend mindestens 80 Gew.-% eines Gemisches aus  
(a) 5 bis 70 Gew.-% mindestens eines Glycin-N,N-diessig-  
säure-Derivats der allgemeinen Formel (I)  
 $\text{MOOC-CHR-N}(\text{CH}_2\text{COOM})_2$   
mit der Bedeutung  
R C 1-12 -Alkyl  
M Alkalimetall  
(b) 30 bis 95 Gew.-% mindestens eines Polycarboxylates,  
in dem bis zu 40 Mol-% der Carboxylgruppen neutralisiert  
sind,  
sowie dessen Verwendung in Wasch- und Reinigungsmi-  
teln.

DE 199 37 345 A 1

DE 199 37 345 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Mischpulver oder Mischgranulat auf Basis von Glycin-N,N-diessigsäure oder Derivaten davon.

- 5 Zur Herstellung von Waschmitteln, insbesondere Textilwaschmitteln oder Reinigungsmitteln, insbesondere Geschirreinigungsmitteln können feste oder flüssige Formulierungen gewählt werden. Feste Formulierungen können beispielsweise als Pulver oder Granulate vorliegen. Die Herstellung von einzelnen pulver- oder granulatförmigen Waschmittelbestandteilen oder Bestandteilmischungen kann je nach Art der Bestandteile schwierig oder unmöglich sein. Die Pulver oder Granulate dürfen bei der Herstellung, beim Mischen und beim Lagern der Mittel nicht zusammenbacken und die

- 10 Streu- oder Rieselfähigkeit des Pulvers oder Granulats nicht beeinträchtigen.  
Der Einsatz von Chelatbildnern in Waschmitteln in fester Form ist bekannt. Die WO 95/29216 betrifft Detergenspulverzusammensetzungen, die einen Metallion-Chelat-Komplex und ein anionisches funktionalisiertes Polymer enthalten. Das Detergenspulver enthält einen Komplex aus einem Chelatbildner und einem Metallion, ausgewählt aus Magnesium, Calcium, Strontium, Zink und Aluminium sowie ein Polymer, das insbesondere Carboxylgruppen aufweist. Das Pulver

- 15 wird durch Sprühtrocknen hergestellt. Die Chelatbildner können dabei aus einer Vielzahl von Verbindungen ausgewählt sein, Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate sind jedoch nicht erwähnt. Unter den verwendbaren Polymeren sind Polycarboxylate aufgeführt, die wasserlösliche Salze von Homo- und Copolymeren von aliphatischen Carbonsäuren enthalten.  
Auch die EP-A-0 618 289 betrifft hochaktive granulatförmige Detergenszusammensetzungen, die Chelate und Polymere enthalten. Die Zusammensetzung weist ein anionisches Tensid, einen Chelatbildner und ein Polymer oder Copolymer auf. Die Chelatbildner können wiederum aus einer Vielzahl von Verbindungen ausgewählt sein. Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate sind jedoch nicht aufgeführt. Unter den Polymeren sind insbesondere Polycarboxylate wie Polyacrylate aufgeführt.

- Die Verwendung von Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten als Komplexbildner für Erdalkali- und Schwermetallionen in Wasch- und Reinigungsmitteln ist in der EP-A-0 845 456 beschrieben. Hier wird insbesondere die Herstellung von kristallinen Feststoffen aus Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten (MGDA-Derivaten) beschrieben. Hierbei wird ein spezielles Kristallisationsverfahren angewendet.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate enthaltenden Mischpulvern oder Mischgranulaten für die Verwendung in festen Wasch- und Reinigungsmitteln. Dabei soll insbesondere die Schütt- und Rieselfähigkeit der Pulver oder Granulate erhalten bleiben.

- 30 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Mischpulver oder Mischgranulat, enthaltend mindestens 80 Gew.-% eines Gemisches aus

(a) 5 bis 70 Gew.-% mindestens eines Glycin-N,N-diessigsäure-Derivats der allgemeinen Formel (I)

- 35  $\text{MOOC-CHR-N}(\text{CH}_2\text{COOM})_2$  (I)

mit der Bedeutung

R C<sub>1-12</sub>-Alkyl

M Alkalimetall

- 40 (b) 30 bis 95 Gew.-% mindestens eines Polycarboxylates, in dem bis zu 40 mol-% der Carboxylgruppen neutralisiert sind.

Der verbleibende Mengenanteil kann auf weitere Hilfsstoffe entfallen, wie übliche Waschmittelzusatzstoffe oder Füllstoffe. Vorzugsweise besteht die Mischung im wesentlichen, besonders bevorzugt nur aus den Komponenten (a) und (b).

- 45 Es wurde erfindungsgemäß gefunden, daß eine Kombination von Alkalimetallsalzen von Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten mit Polycarboxylaten zu Pulvern oder Granulaten führt, die eine geringe Hygroskopizität und ein gutes Lagerverhalten aufweisen und damit vorteilhaft in festen Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden können. Die Mittel sind sehr lagerstabil und auch nach langen Zeiträumen noch schütt- und rieselfähig.

- Erfindungsgemäß einsetzbare Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate sind beispielsweise in EP-A-0 845 456 beschrieben. In den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bedeutet M ein Alkalimetall, vorzugsweise Natrium oder Kalium, insbesondere Natrium.

R ist vorzugsweise ein C<sub>1-6</sub>-Alkylrest, insbesondere ein Methyl- oder Ethylrest. Speziell bevorzugt wird Methylglycindiessigsäure (MGDA) eingesetzt, vorzugsweise als Trinatriumsalz.

- Die Herstellung derartiger Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate ist bekannt, vgl. EP-A-0 845 456 und darin zitierte Literatur.

- 55 Als Komponente (b) wird ein Polycarboxylat eingesetzt, in dem bis zu 40 mol-% der Carboxylgruppen neutralisiert sind. Dabei handelt es sich vorzugsweise um ein Homo- oder Copolymer, das zu mindestens 50 Gew.-% aus den Monomeren Maleinsäure, (Meth)acrylsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Fumarsäure, Aconitsäure, Citraconsäure und/oder Methylmalonsäure oder deren Anhydriden aufgebaut ist. Bevorzugte Monomere sind dabei Maleinsäure, Fumarsäure, Acrylsäure und (Meth)acrylsäure, insbesondere Maleinsäure und Acrylsäure. Geeignete Polycarboxylate sind beispielsweise in US 3,308,067 beschrieben. Besonders bevorzugt wird ein Polycarboxylat eingesetzt, das zu mindestens 70 Gew.-% aus Acrylsäure und Maleinsäure oder deren Anhydriden aufgebaut ist. Besonders bevorzugt ist ein Copolymer aus Acrylsäure und Maleinsäure. Dabei beträgt der Anteil an Acrylsäure vorzugsweise 50 bis 80 Gew.-%. Das Molekulargewicht der Polycarboxylate beträgt vorzugsweise 1500 bis 100 000, besonders bevorzugt 2000 bis 80 000, insbesondere 3000 bis 70 000.

Als Polycarboxylat kann zudem auch eine derivatisierte Zellulose wie eine carboxy-niedere Alkyl-Zellulose eingesetzt werden. Besonders bevorzugt wird in diesem Fall Carboxymethylzellulose eingesetzt.

In den Polycarboxylaten sind bis zu 40 mol-% der Carboxylgruppen neutralisiert. Damit kann auch die reine Säure

(0% Neutralisierung) eingesetzt werden. Die Neutralisierung kann mit geeigneten Basen wie Alkalihydroxiden oder Aminen erfolgen. Sie können auch als Ammoniumsalze vorliegen.

Der Anteil der Komponente (a) beträgt 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-%. Beispielhafte Anteile der Komponente (a) sind 30 oder 60 Gew.-%. Entsprechend liegt die Komponente (b) in einer Menge von 30 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 90 Gew.-% vor. Beispielhaft sind Mengen von 40 oder 70 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Mischpulver oder Mischgranulat reagiert in wässriger Lösung vorzugsweise sauer. Vorzugsweise weist eine wässrige Lösung des Mischpulvers oder Mischgranulats einen pH-Wert kleiner 7 auf. Hierdurch kann die Hygroskopizität des Mischpulvers oder Mischgranulats auf einen sehr kleinen Wert verringert werden.

Die erfindungsgemäßen Mischpulver oder Mischgranulate können hergestellt werden durch Lösen der Komponenten (a) und (b) in einem Lösungsmittel und Sprühtrocknen des erhaltenen Gemisches, wobei sich ein Granulierungsschritt anschließen kann. Dabei können die Komponenten (a) und (b) getrennt gelöst werden, wobei die Lösungen nachfolgend vermischt werden, oder ein Pulvergemisch der Komponenten kann in Wasser gelöst werden.

Die erfindungsgemäßen Mischpulver oder Mischgranulate werden vorzugsweise zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln, bei der Wäsche von Textilien oder bei der Reinigung von Geschirr verwendet. Die Komponente (a) kann dabei als biologisch gut abbaubarer Komplexbildner wirken, während die Komponente (b) als Builder wirken kann. Damit entfalten beide Komponenten der Mischpulver oder Mischgranulate eine Wirkung in Wasch- und Reinigungsmitteln.

Die Mischpulver oder Mischgranulate können in pulverförmige Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet werden, ohne daß diese verklumpen oder verbacken.

Die Erfindung betrifft auch ein festes Waschmittel, enthaltend ein wie vorstehend beschriebenes Mischpulver oder Mischgranulat und mindestens ein Tensid. Geeignete Waschmittelzusammensetzungen sind bekannt und beispielsweise in WO 95/29216 und EP-A-0 618 289 beschrieben.

Die Erfindung betrifft ferner ein festes Geschirreinreinigungsmittel, das ein Mischpulver oder Mischgranulat, wie es vorstehend beschrieben ist, enthält und zudem mindestens ein Tensid. Die Mittel liegen dabei vorzugsweise in Pulver- oder Granulatform vor.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

#### Beispiele

Als Komponente (a) wurde MGDA in Form des Trinatriumsalzes eingesetzt.

Als Komponente (b) wurde zum einen ein Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymer aus 70 Gew.-% Acrylsäure und 30 Gew.-% Maleinsäure mit einem Molgewicht von 70 000 eingesetzt, das zu 40% teilneutralisiert war (Natriumsalz) (Komponente b1). Zum anderen wurde ein Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymer mit 50 Gew.-% Acrylsäureanteil und 50 Gew.-% Maleinsäureanteil in der reinen Säureform eingesetzt (Molekulargewicht 3000) (Komponente b2).

Die erfindungsgemäße Mischung 1 wurde durch Sprühtrocknen einer wässrigen Lösung eines Gemisches aus 70 Gew.-% der Komponente b1 und 30 Gew.-% MGDA erhalten. Entsprechend wurde Mischung 2 durch Sprühtrocknen einer wässrigen Lösung eines Gemisches aus 40 Gew.-% Komponente b2 und 60 Gew.-% MGDA erhalten.

Zur Bestimmung der Hygroskopizität und des Lagerverhaltens wurde die Gewichtszunahme bei 22°C und 68% relativer Feuchte für einen längeren Zeitraum bestimmt. Dabei wurde untersucht, ob das Produkt rieselfähig (R), fest und nicht rieselfähig (F) oder klebrig und nicht rieselfähig (K) war. Die Ergebnisse für die einzelnen Komponenten und für die erfindungsgemäßen Mischungen sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle

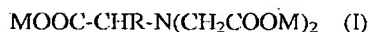
Gewichtszunahme nach	MGDA	Pulver (b1)	Granulat (b1)	Mischung 1	Mischung 2
1 h	1,3 % (F)	0,0 % (R)	0,0 % (R)	0,30 % (R)	0,20 % (R)
2 h	2,5 % (F)	0,0 % (R)	0,1 % (R)	0,55 % (R)	0,36 % (R)
4 h	4,6 % (F)	0,0 % (R)	0,1 % (R)	0,94 % (R)	0,62 % (R)
6 h	6,5 % (K+F)	0,0 % (R)	0,1 % (R)	1,19 % (R)	0,82 % (R)
8 h	7,9 % (K+F)	0,0 % (R)	0,1 % (R)	1,30 % (R)	0,96 % (R)
24 h	11,6 % (K)	0,1 % (R)	0,1 % (R)	1,75 % (R)	1,45 % (R)

Aus den Ergebnissen der vorstehenden Tabelle geht hervor, daß insbesondere die in saurer Form vorliegenden erfindungsgemäßen Mischungen mit dem angegebenen Anteil an Polycarboxylaten eine sehr niedrige Hygroskopizität aufweisen und auch nach längerer Lagerungsdauer rieselfähig bleiben.

## DE 199 37 345 A 1

## Patentansprüche

1. Mischpulver oder Mischgranulat, enthaltend mindestens 80 Gew.-% eines Gemisches aus  
(a) 5 bis 70 Gew.-% mindestens eines Glycin-N,N-diessigsäure-Derivats der allgemeinen Formel (I)



mit der Bedeutung

R C<sub>1-12</sub>-Alkyl

M Alkalimetall

(b) 30 bis 95 Gew.-% mindestens eines Polycarboxylates, in dem bis zu 40 mol-% der Carboxylgruppen neutralisiert sind.

2. Mischpulver oder Mischgranulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente (a) ein Alkalisalz von Methylglycindiessigsäure ist.

3. Mischpulver oder Mischgranulat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polycarboxylat in Komponente (b) ein Homo- oder Copolymer ist, das zu mindestens 50 Gew.-% aus den Monomeren Maleinsäure, (Meth)acrylsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Fumarsäure, Aconitsäure, Citraconsäure und/oder Methylenmalonsäure oder deren Anhydriden aufgebaut ist.

4. Mischpulver oder Mischgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polycarboxylat in Komponente (b) zu mindestens 70 Gew.-% aus Acrylsäure und Maleinsäure oder deren Anhydriden aufgebaut ist.

5. Mischpulver oder Mischgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es in wässriger Lösung einen pH-Wert kleiner 7 aufweist.

6. Verfahren zur Herstellung von Mischpulvern oder Mischgranulaten nach einem der Ansprüche 1 bis 5 durch Lösen der Komponenten (a) und (b) in einem Lösungsmittel und Sprühtrocknen des erhaltenen Gemisches, wobei sich ein Granulierungsschritt anschließen kann.

7. Verwendung von Mischpulvern oder Mischgranulaten nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln, bei der Wäsche von Textilien oder bei der Reinigung von Geschirr.

8. Festes Waschmittel, enthaltend ein Mischpulver oder Mischgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und mindestens ein Tensid.

9. Festes Geschirrrreinigungsmittel, enthaltend ein Mischpulver oder Mischgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und mindestens ein Tensid.

10. Mittel nach Anspruch 8 oder 9 in Pulver- oder Granulatform.